

67335Y/38 MITSUBISHI RAYON KK	A14 (A32)	MITR 13.02.74 *J5 0110-459	A(4-A3, 11-B4B, 11-B5C, 12-B7).	202
13.02.74-JA-017363 (30.08.75) B29c Abrasion resistant synthetic resin mouldings - prepd. by incorporating e.g. trimethylolpropane triacrylate into a monomer mixt. contg. ethylenically unsatd. cpds.				
Trimethylolpropane triacrylate or a similar compd. (20-100 parts) is mixed with 0-80 part monomers having ethylenic unsatd. bonds, coated on a mold and partially polymerised. Monomers and polymerisation initiators are filled in the mold and polymerised to prepare moldings. In an example Me methacrylate contg. A2BN was sandwiched between 2 glass plates coated with poly(trimethylolpropane triacrylate (I) and heated at 60° for 6 hrs. and 120° for 2 hrs, and the glass plates were removed to prep. a poly(Me methacrylate) molding coated with (I).				

J5 0110459

と基材樹脂との各々の間の接着力の多くの要因が成型品の品質に大きく影響を及ぼす。

例えば、アクリルメタクリレート (USP 2,479,935) とか、ジエチレングリコールジメタクリレート (特公昭35-17847号) のような耐摩耗性樹脂原料の部分重合物の皮膜を成型品の内部表面に塗布し、しかる后基材樹脂原料をその成型品に導入して皮膜と同時に重合させる方法が知られている。

しかしながら、上記方法に於ては、成型品の内部表面に付着させた耐摩耗性樹脂皮膜がゲル状ないし不完全硬化状態にあるためあとからそれに後面的に導入される基材樹脂原料によつて影響もしくは溶解し易く、その為に基材樹脂原料の成型品へのしみ出し、皮膜のひび割れ、皮膜の成型からの剥離等の現象が起り、その結果として得られる合成樹脂成型品は、耐摩耗性のムラ及び大巾な低下、光学的ひずみ及び成型面を忠実に写し出さないで表面に凹凸、しわ等を発生する欠点がある。

更に、上記方法の欠点として成型品の内部表面を

なる表面保護皮膜を有するメタルメタクリレート樹脂成型品は、後述の方法による耐摩耗性試験 (スチールウールテスト) で、荷重1000g程度では殆ど傷はつかないが、荷重1000g以上になるとかなり傷がつく。もつとも、全く表面保護皮膜をもたないメタルメタクリレート樹脂成型品は荷重10gでも非常に傷がつくので、これに比べれば10倍以上に表面硬さが向上してはいる。

本発明の目的は、落砂のような表面損傷に対する抵抗と耐摩耗性のともに優れた耐摩耗性樹脂重合体皮膜を表面に有する合成樹脂成型品の製造法を提供するにある。

本発明に係る成型品は、4000スチールウールでつくつた直径25mmのパッドを押しつけ、40B.P.M.で100回転されたとき、パッドを押しつける荷重が1000g、特に好ましくは、3000gでは実質的に肉眼で認め得る程度の傷を生じない程度の優れた耐摩耗性によつて特徴づけられる。そして、その製造法の特徴は次の通りである。

樹脂結合を有する重合体の硬化皮膜が基材樹脂

開昭50-110459(2)

重合部分を残すことなく、完全に塗布することは極めて困難であり、成型品のサイズが大きくなればなる程この困難さは増す。又塗布された皮膜の厚みを均一にすることは困難であり、そのため得られる成型品には光学的欠陥が存在する。それ故、上記方法は大量生産には向かない。

これらの欠点を解決するため、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート (特公昭47-13146)、ジアクリレート及び/又はジメタクリレート (特公昭47-13147、同47-13546) 等の架橋性単量体を十分に重合硬化せしめた皮膜を用いる方法が提案されている。

これらの表面保護皮膜は、落砂法 (ASTM D-673-44) による評価では、かなりの耐摩耗性を示すがまだ充分満足できるものではない。それらの皮膜を有する成型物は、更に厳しい評価では、引張強度が弱い。例えば、前記のようなポリ (ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート) やポリテトラエチレングリコールジメタクリレートのようなポリジメタクリレートから

の表面に塗着してなる耐摩耗性に優れた成型品の製造法において、

(I) (A) アクリロイルオキシ基 ($\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}-$) およびメタクリロイルオキシ基 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{O}-$) から選ばれた不飽和基を分子中に少なくとも3個含有し、且つ酸基が20個以下の炭素原子を含む脂肪族炭化水素基 (該脂肪族炭化水素基の主鎖中にエーテル結合が含まれていてもよい。) に連結されてなる化合物20~100重量部、および

(B) エチレン性不飽和基を分子中に1または2個含有する上記化合物と共重合可能な化合物80~0重量部からなる重合可能な液状材料を成型品面の全部または一部に塗布し、

(C) 塗布された液状材料を、その重合体が基材樹脂を構成すべき単量体に溶解または膨潤しない程度に重合し、

(D) その重合体上に基材樹脂を構成すべき単量体と重合開始剤との混合物を注入し、次いで

(E) 該単量体と重合し、重合完結後、成型品を成型から剥離することからなる。

本発明の好ましい方法を具体的に説明する。

上記硬化皮膜を形成する重合可能な液状材料と重合開始剤との混合物を鑄型内面に塗布し、好ましくは、その上に、該液状材料と親和性のない有機高分子物質のカバーフィルムをかぶせ、それらの間に気泡が入らないように、密着する。しかる后、液状材料を基材樹脂原料によつて彫削もしくは溶解しない程度に充分に重合する。カバーフィルムを剝離した後、その鑄型を用いて重合セルを組立て、そのセル中に基材樹脂原料と重合開始剤との混合物を注入して、セルを密閉する。次に鑄型を加熱し、基材樹脂の重合を完結させ鑄型のみをとりはずすことによつて耐摩耗性皮膜を表面に有する合成樹脂成型物が得られる。

環状結合を有する重合体の皮膜形成物質のうち、アクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を分子中に少なくとも1個含有し、かつこれらが20個以下の炭素原子を有する炭化水素に結合されてある化合物(A)は、通常3個以上の多価アルコール又はその誘導体と、アクリル酸、

水性等の点で満足すべきものではない。一方、脂肪族炭化水素基の場合も炭素数が20個を超えると皮膜原料の粘度が著しく高くなつたり、固体状になり易く、且つ均一度の高い厚さをもつ薄膜に重合硬化せしめる事が困難となるので好ましくない。

先に述べた化合物(A)の製造に用いられる好ましい多価アルコールとしては、例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、ジペンタエリスリトール等がある。特にこれらとアクリル酸とから得られるアクリレート化合物は、耐摩耗性が極めて優れているのみならず耐蝕性も良い。一方、メタクリレート化合物は、重合が遅く、最終重合率がアクリレート化合物よりも低く、重合体がやや脆弱であるが、他の重合性不飽和基に比べ、その架橋重合性、得られる皮膜の特性も良好であるので、全不飽和基のうち50%まで、好ましくは30%までの範囲で用いるのがよい。

特開 昭50-110459(3)

メタクリル酸又はこれらの酸の塩化物もしくはエステルとを反応させることによつて得られる。多価アルコールの残基即ち各アクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基を連結する残基は、一般に脂肪族炭化水素又はその誘導体であつて、その主鎖にはエーテル結合を含んでもよい。しかし、通常3〜4個のアクリロイルオキシ基を有し、且つ各アクリロイルオキシ基が炭素数20個以内、特に10個以内の炭化水素でエーテル結合を含まないものが最も好ましい。

アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を連結する残基としては、上記の脂肪族炭化水素基以外に、環状の炭化水素基や、アミド結合、ウレタン結合、エステル結合を含む脂肪族、及び環状炭化水素基などもあるが、これらはいずれも重合硬化せしめる時の反応が進み難いこと、目的とする優れた表面硬さを有する皮膜が得られないこと、含有する結合が耐蝕性、耐水性を著しく損うことなどの理由により好ましくない。又アクリル酸性不飽和ポリエステルも表面硬さ耐蝕性、耐

従つて、特に好ましい化合物(A)としては、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の化合物を挙げることができる。これらから得られる重合体皮膜を表面に有する本発明の合成樹脂成型物は落砂による損傷抵抗が先に述べたジメタクリレート等の皮膜を有する成型物よりも更に向上しているのみならず、耐摩耗性は荷重3000grでも実質的に傷がつかない程度である。特に好ましい化合物(A)から得られる重合体皮膜の場合には、通常、荷重5000Pから15000P程度でもほとんど傷が発生せず、極めてすぐれた耐摩耗性を有する。

化合物(A)と混合して用いられる化合物(B)は、例えばアクリル酸、メタクリル酸、及びそれらのエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン及びそれらの誘導体等のモノエチレン性不飽和重合体や特公開47-13546、47-13147に示されているようなグリコールジアクリレート、グリコールジメタクリレート等のジ

エチレン性不飽和単量体 を挙げることができる。
化合物(Ⅷ)は化合物(Ⅵ)と共重合しうるものでなければならぬ。

化合物(Ⅶ)は、架橋皮膜の物理的性質例えば耐衝撃性、固げ強度等の改良、耐熱性の改良、架橋皮膜と基材との接着性の改良、或いは重合硬化以前の皮膜原料状態に於ける粘度のコントロール等の目的で添加される。化合物(Ⅵ)単独から成る架橋重合体皮膜は、極めてすぐれた耐摩耗性を有しているが、脆いためそれと接着される基材の機械的性質を低下させたり、衝撃で亀裂が発生し易い、それ故、多くの場合、基材樹脂と重合体皮膜との物理的性質の調和をはかるために、化合物(Ⅵ)と化合物(Ⅶ)を適当な比率で、多くの場合(Ⅶ)を10%以上共重合させた方が好ましい。もつとも基材樹脂が耐衝撃性に富む場合は、化合物(Ⅵ)のみから得られる重合体皮膜を組合せることは十分な実用的意義がある。

化合物(Ⅵ)と化合物(Ⅶ)の濃度によつても異なってくるが、一般に、架橋重合体皮膜形成性物質として

ジエチレン性単量体との両者を用いた場合は、(Ⅰ)と(Ⅱ)の中間が限界となる。

実用面でも非常に価値の高い荷重1000gに耐えうる程度の耐衝撃性を有する皮膜組成物としては、50%以上の化合物(Ⅵ)と50%以下のジエチレン性単量体の化合物(Ⅶ)との混合物が挙げられる。

化合物(Ⅶ)としては、共重合性、化合物(Ⅵ)との親和性、その重合体の物理的、化学的性質等から、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有するものが好ましく、例えば、炭素数4までの低級アルキルアクリレート又はメタクリレート、炭素数10までの好ましくは10までのグリコールジアクリレート又はメタクリレートを挙げることができる。

成型内面へ塗布する上記化合物(Ⅵ)又は化合物(Ⅶ)と化合物(Ⅶ)の混合物の皮膜原料は、単量体のまゝで多くは用いられるが、場合によつてはそれらの部分重合物を用いてもよい。

本発明方法によつて得られる成型物の架橋重合

特開 昭50-110459(4)
は、化合物(Ⅵ)と化合物(Ⅶ)の混合物で、且つその中のほとんど大部分が2以上のアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する架橋重合性化合物でなければ、充分な耐摩耗性は得られない。又それらの架橋重合性化合物が全皮膜原料中で40%未満の場合には、これを重合硬化させて得られる皮膜が、基材樹脂を形成すべき原料によつて膨潤し、壊状のクラックが発生し易く、その結果成型物の外観は著しく低下し、且つ耐摩耗性の向上も基材樹脂のみの場合と比べて顕著でない。

一般に、ステールボール磨損試験で、荷重1000gで実質的に傷のつかない組成物は、

- (Ⅰ) 化合物(Ⅵ)70重量%以上と化合物(Ⅶ)としてモノエチレン性化合物30重量%以下との混合物、および
- (Ⅱ) 化合物(Ⅵ)50%以上と化合物(Ⅶ)としてジエチレン性化合物、50重量%以下、通常化合物(Ⅵ)40%以上と化合物(Ⅶ)60%以下の混合物である。化合物(Ⅶ)としてモノエチレン性単量体と

体は膜と基材樹脂との接着性は、基材成型面へ直接重合体皮膜原料を塗布して硬化せしめる一般の方法とは異なり、極めて優れており、各種耐久試験を繰返してもその接着性は低下することはない。

以上のような皮膜原料を重合する場合、産業によつて重合が禁止されるので、充分に重合硬化させるためには、産業を遮断した状態で行う必要がある。又重合はできるだけ充分に行わなければ目的とする耐摩耗性は得られない。これらを重合硬化させる方法としては、熱分解型の重合開始剤を添加して加熱する方法、光増感作用を有する化合物を添加して紫外線を照射する方法、電離性放射線を照射する方法、或いは又ガンマ線を照射する方法等がある。

熱分解型の重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤、例えばアゾ化合物、過酸化等がある。光増感作用を有する化合物としては例えば、王波長が3000~4000Åで活性化し得る化合物があり、特にカルボニル化合物が好ましい。

これらの重合開始剤は一種だけでなく二種以上混

合して使用してもよい。

又電離性放射線によつて硬化させる場合には加速電圧20〜500KVの電子線加速管より得られる原子線を全吸収線量0.1〜50Mradの範囲で照射する。

重合開始剤は、一般にラジカル重合活性能の高いものから選ばれるべきで、代表的なものとしては例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド或いはペイゾイン、ベンゾインアルキル(炭素数4まで)エーテル等がある。これらは通常3部以内、好ましくは2部以内、特に好ましくは1部以内で用いられる。普通行われる重合条件下で、例えば10%以上の如き多量の添加を必要とするようなラジカル重合活性能の低い開始剤を用いて重合硬化させて得られる樹脂皮膜は、残存開始剤或いは開始剤残基の可塑化作用により耐摩耗性が低くなる。

本発明の皮膜原料を調型内腔上で加熱によつて重合させた場合、調型を冷却すると、固い樹脂皮膜が調型面より剥離する場合があるので注意しな

通常用いられる調型、例えばステンレス鋼、ニッケルクロムメッキ金属、アルミニウム無機ガラス等でできた調型の内部表面に、噴霧、刷毛塗り、流延、滴下等の方法で気泡が入らないように且つムラのないように塗布する。次にそれらと親和性のない重合体のカバーフィルムで、間に気泡が入らないように密着被覆して空気中の酸素を遮断し、充分に重合させる。ここに於て、塗布された調型表面を不活性気体の雰囲気下に置き酸素の影響を除いて、充分に重合させることもできるが、フィルムで密着被覆させる方法は、酸素の影響をとり除く事ができるのみならず、塗布物が、塗布重合或いは重合中に調型面上で滴状に凝集する事を完全に防止しうる。それ故この方法は、非常に有用であり且つ大尺製品の製造には、特に有効である。又流延助長剤を添加する必要はなく、それによつて生ずる種々の不利益もない。更に、塗布面に密着被覆したフィルムを減強させ、重合中もその状態を保持するようにすれば得られる皮膜の表面は極めて均一平滑なものとなりこれから得られる樹脂

ければならない。

本発明に用いられる基材樹脂原料としては、例えばアクリル系樹脂単量体、スチレン系樹脂単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルもしくはそれらの混合物又はそれらを主成分とする適当な重合可能な単量体混合物又はそれらの部分重合体が挙げられる。これらと混合して使用される単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン及びそれらの誘導体が好ましい。又本発明方法は、フタル酸、マレイン酸などとエチレングリコール、プロピレングリコールなどを重合させて得られる不飽和ポリエステルを主成分とする合成樹脂にも応用可能である。

前記基材樹脂原料の重合開始剤としては油溶性の過산화物、アゾ化合物のような公知のラジカル重合開始剤が一般に使用可能であるが、特にアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシドなどが好ましい。

次に、本発明方法の具体例を更に詳しく述べる。前記の重合性皮膜物質と重合開始剤との混合物を

積層成型品は表面重合体層と基材樹脂層との屈折率の差による光学的歪を生ずることがない。特に加熱収縮性のあるフィルムを用いた場合は僅かの加熱で容易にこの効果が得られる。

カバーフィルムとしては、重合の方法によつて適宜選択されるが、一般には、ポリエステル、ポリビニルアルコール、セロファン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、テフロン等から成るフィルムがある。特に加熱によつて重合させる場合にはポリエステルが、紫外線によつて重合させる場合にはポリエステル、セロファン、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等が、又電子線による場合にはポリエステルのフィルムが好ましい。これらのフィルムは本発明の皮膜物質並びにそれらのポリマーと殆ど親和性を有していないので皮膜を充分に重合させた後、フィルムを剥離しても調型面から皮膜が剥離してくることはない。

樹脂重合体形成性物質の重合に際しては調型との接着性を調節するために必要ならば、例えば

Aerosol-OT (アメリカンシアナミド社製、主成分はジカルキルホルコハク酸ソーダ) 流動パラフィンのような剥離剤、有機及び無機の各種顔料及びヒドロキシ化合物等を微量添加することも可能でありその他帯電防止剤、紫外線吸収剤、着色剤等を適宜混合することもできる。重合体皮膜層の厚みは約0.001mm~1.0mm、好ましくは0.003mm~0.1mm、充分な耐摩耗性、耐溶剤性とその他の物理的性質、光学的性質及び価格等からみて特に好ましくは0.005~0.05mmが適当である。膜厚が0.001mm以下になる場合は、本発明の目的を十分に達成することは困難であり、一万1mm以上の場合は重合硬化時に於て急激な体積収縮現象による歪みの発生やそれに伴う亀裂の発生、光学的歪みの発生が起るので好ましくない。

重合条件は、皮膜形成性物質の組成、反応の温度及び重合層の厚み等が考慮し、先に述べた方法で行う。この膜皮膜は充分に重合させなければならない。

重合した皮膜の重合が不十分でゲル化状態ない

ているので、透明性のよい基材樹脂との組合せは特に有用である。かかる点で特に好ましい基材樹脂原料にメチルメタクリレート又は少なくとも70%以上のメチルメタクリレートを含有する。単量体混合物又はそれらの部分混合物である。メチルメタクリレートと混合して用いられる好ましい単量体としてはメタクリル酸、メタクリル酸及びアクリル酸の低級アルキルエステル、スチレン等が挙げられる。基材樹脂原料には、必要に応じて可塑剤、硬化剤、ゴム、着色剤、紫外線吸収剤等の添加物を混合することも可能である。

基材樹脂の重合はよく知られた方法、例えばUSP 3,007,107に記載される方法に従つて、通常30~150℃に加熱して行い、重合结束后、成型から剥離すると表面に耐摩耗性を有する樹脂皮膜が付着している樹脂板が得られる。この表面は小じわ、凹凸がなく成型の表面を完全に写しとつており、成型からの取外しも容易である。

次に評価方法について述べる。

(1) 耐摩耗性

特開 昭50-110459(6)

し基材樹脂原料によつて彫刻するような不十分な硬化状態では、基材樹脂の重合中に、成型面上の皮膜に亀裂が発生したり、成型面からの剥離による最終製品の表面に皺、凹凸等が発生したり或いは基材樹脂中へ皮膜が埋没するなどの事態を招き最終成製品は光学的均一性及び耐摩耗性の点で極めて不満足なものしか得られない。特にポリメチルメタクリレートのような透明性の優れた合成樹脂においては致命的となる。

本発明方法では、皮膜を充分に重合させても基材樹脂と重合体皮膜樹脂との接着性は、極めて満足すべきものであり、後述のクロスカットセロハンテープ着着試験で皮膜が基材から剥離する事はない。

以上のようにして重合硬化した皮膜が付着した成型基材を皮膜付着面が相対向するようにして重合セルを組立てる。最も好ましい成型基材は強化ガラス板である。セルの中へ基材樹脂原料と重合開始剤との混合物を注入する。本発明の架橋皮膜は耐摩耗性が優れているのみならず透明性も優れ

落砂法による摩耗値とスチールウール擦傷試験法による荷重と過発生との程度によつて表わした。

(1)-1 落砂法

あらかじめ試験片を水平方向と45度の角度に傾斜させて、鉛直軸のまわりに11R.P.M.の速度で回転させておき、試験片の70mm上方から60メツシユのカーボランダム300Fを150F/分の速度で落下させ、落砂後の表面から落砂前の表面を差し引いた値をもつて摩耗値とした。

同 数値は次の式で示される。

$$\text{摩耗}(\%) = \frac{\text{全光線透過率} - \text{平行光線透過率}}{\text{全光線透過率}} \times 100$$

(1)-2 スチールウール擦傷試験法

φ0.003スチールウールでつくつた直径25mmのパッドを所定荷重下で試験片に押しつけ、40R.P.M.で回転させ、100回転させたあとの傷の発生状態を観察する。

(3) クロスカットセロハンテープ着着性試験

着着器針を用いて1mm間隔で表面膜を完全に剥離するまで11本の線状傷をつけ、更にそれらと

合して使用してもよい。

又電離性放射線によつて硬化させる場合には加速電圧20〜500KVの電子線加速管より得られる原子線を全吸収線量0.1〜50Mradの範囲で照射する。

重合開始剤は、一般にラジカル重合活性能の高いものから選ばれるべきで、代表的なものとしては例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド或いはペイゾイン、ベンゾインアルキル(炭素数4まで)エーテル等がある。これらは通常5部以内、好ましくは3部以内、特に好ましくは2部以内で用いられる。普通行われる重合条件下で、例えば10%以上の面き多量の添加を必要とするようなラジカル重合活性能の低い開始剤を用いて重合硬化させて得られる架橋反応は、残存開始剤或いは開始剤残基の可塑化作用により耐摩耗性が低くなる。

本発明の成膜原料を調型内面上で加熱によつて重合させた場合、調型を冷却すると、脆い架橋反応が調型面より剥離する場合があるので注意しな

通常用いられる調型、例えばステンレス鋼、ニッケルクロムメッキ金属、アルミニウム無機ガラス等でできた調型の内部表面に、噴霧、刷毛塗り、流延、滴下等の方法で気泡が入らないように且つムラのないように塗布する。次にそれらと親和性のない重合体のカバーフィルムで、間に気泡が入らないように密着被覆して空気中の酸素を遮断し、充分に重合させる。ここに於て、塗布された調型表面を不活性気体の雰囲気下に置き酸素の影響を除いて、充分に重合させることもできるが、フィルムで密着被覆させる方法は、酸素の影響をとり除く事ができるのみならず、塗布物が、塗布重合或いは重合中に調型面上で滴状に凝集する事を完全に防止しうる。それ故この方法は、非常に有用であり且つ大尺製品の製造には、特に有効である。又流延助長剤を添加する必要はなく、それによつて生ずる種々の不利益もない。更に、塗布面に密着被覆したフィルムを緊張させ、重合中もその状態を保つようにすれば得られる成膜の表面は極めて均一平滑なものとなりこれから得られる樹脂

ければならない。

本発明に用いられる基材樹脂原料としては、例えばアクリル系樹脂単量体、スチレン系樹脂単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルもしくはそれらの混合物又はそれらを主成分とする多少重合可能な単量体混合物又はそれらの部分重合体が挙げられる。これらと混合して使用される単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン及びそれらの誘導体が好ましい。又本発明方法は、フタル酸、マレイン酸などとエチレングリコール、プロピレングリコールなどを重合させて得られる不飽和ポリエステルを主成分とする合成樹脂にも応用可能である。

前記基材樹脂原料の重合開始剤としては油溶性の過酸化合物、アゾ化合物のような公知のラジカル重合開始剤が一般に使用可能であるが、特にアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシドなどが好ましい。

次に、本発明方法の具体例を更に詳しく述べる。前記の重合性成膜物質と重合開始剤との混合物を

積層成型品は表面重合体層と基材樹脂層との屈折率の差による光学的歪を生ずることがない。特に加熱収縮性のあるフィルムを用いた場合は僅かの加熱で極めてこの効果が得られる。

カバーフィルムとしては、重合の方法によつて適宜選択されるが、一般には、ポリエステル、ポリビニルアルコール、セロファン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、テフロン等から成るフィルムがある。特に加熱によつて重合させる場合にはポリエステルが、紫外線によつて重合させる場合にはポリエステル、セロファン、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等が、又電子線による場合にはポリエステルのフィルムが好ましい。これらのフィルムは本発明の成膜物質並びにそれらのポリマーと殆ど親和性を有していないので成膜を充分に重合させた後、フィルムを剥離しても調型面から成膜が剥離してくることはない。

架橋重合体形成性物質の重合に際しては調型との接着性を調節するために必要ならば、例えば

直光するように1本の線状傷をつけて1mm²の
こぼれ目100個を含む1mm²の正方形を作る。
この正方形の表面にセロハンテープを貼りつけ、
一気に引き剥がした時の表面皮膚の基材からの剥
離具合を観察する。

次に記載する実施例は、本発明を具体的に説明
するものであるが、本発明を限定するものではな
い。実施例中Xおよび部は特に断らない限り重
量Xおよび重量部を意味する。

実施例1

トリメタロールプロペンリアクリレート100
部に光増感剤としてベンゾインメチルエーテル2
部を混合し、これをガラス板の片面に流延させそ
の上を厚さ0.018mmのポリプロピレンフィルム
で被覆し、上からローラーによりポリプロピレン
フィルムとガラス板との間に気泡が残らないよう
に展延し、コーティング層の厚さが約0.03mmに
なるようにした。次いで30ワットの直光束を
3000Å付近にもつケミカルランプ（高さ約50
cm）を5cm間隔に配列した照射装置によりケミカ

ル部を混合し、これを減面仕上げされたステン
レス板の片面に流延させ、その上を厚さ0.025
mmのポリエステルフィルムで被覆し、上からロー
ラーによつて気泡を外部に押し出しながら展延さ
せてポリエステルフィルムとステンレス板とを密
着させ、樹脂皮膚層の厚さが約0.03mmになるよ
うにした。次いで実施例1の場合と同じ紫外線照
射条件下で4分間重合硬化させた後、ポリエステ
ルフィルムを剥離し、樹脂皮膚のみをステンレス
板面に付着させた。このように処理した2枚のス
テンレス板を皮膚が内側になるように対向させ、
その間にAIBN0.05部を含むメタクリル酸メ
チル0.0部とアクリル酸メチル1.0部とから成る
部分重合体を注入し、周囲を軟質塩化ビニルガ
スケットで封じ、樹脂板が2mmになるように間隔を
調整し、60℃で6時間、次いで120℃で2時
間加熱重合させた。冷却后ステンレス板から樹脂
板を剥離すると樹脂皮膚は完全に基材樹脂板の方
に移行し且つ表面には小じわ、凹凸がなく光学透
明な樹脂板が得られた。

特開昭50-110459(7)

ランプ直下7cmの距離で4分間重合硬化させた
後、ポリプロピレンフィルムを剥離し、薄膜のみ
をガラス板面に付着させた。このように処理した
2枚のガラス板を薄膜が内側になるように対向さ
せ、その間にアソビスイソブチロキソニル（以下
AIBNと略記する）0.05部を含むメタクリル
酸メチル部分重合体を注入し、周囲を軟質塩化ビ
ニルガスケットで封じ、樹脂板が2mmになるよ
うに型ガラスの間隔を調整し、60℃で6時間、次
いで120℃で2時間加熱重合させた。冷却后、
ガラス板から樹脂板を剥離すると、樹脂薄膜に完
全にメタクリル樹脂板の方に移行し、且つ表面に
凹凸がなく、光学透明な樹脂板が得られた。摩
耗値を測定したところ、このような処理を行わ
ないメタクリル樹脂板の摩耗値が5.5%であ
るのに対し、本例の樹脂板は1.1%であつた。

実施例2

ペンタエリスリトールテトラアクリレート0.0
部とメチルメタクリレート2.0部とから成る混合
物にベンゾインメチルエーテル1.5部とAIBN

得られた樹脂板の摩耗値は1.3%であつた。

一方このような処理を行わない基材樹脂板の摩
耗値は5.7%であつた。

実施例3

トリメタロールエタントリアクリレート100
部にベンゾインエチルエーテル2部を混合し、こ
れをガラス板の片面に流延させその上を厚さ0.025
mmのポリエステルフィルムで被覆し、上からロー
ラーによつてポリエステルフィルムとガラス板と
の間に気泡が残らないようにしながら展延し、コ
ーティング層の厚みが0.03mmになるようにした。
次いで実施例1の場合と同様な重合条件下で4分
間重合硬化させた後ポリエステルフィルムを剥離
し、樹脂皮膚のみをガラス板面に付着させた。そ
して更に高圧水銀灯（管長1500mm、4KW）
により30秒間照射した。このように処理した2
枚のガラス板を樹脂皮膚が内側になるように対向
させ、その間にAIBN0.05部を含むメタクリ
ル酸メチル部分重合体を注入し、周囲を軟質塩化
ビニルガスケットで封じ、樹脂板が2mmになるよ

りに間隔を調整し60℃で6時間、次いで120℃で2時間加熱重合させた。冷却后ガラス板から樹脂板を剥離すると皮膜は完全に基材樹脂板の方に移行し且つ表面に凹凸がなく、光学歪のない変成な樹脂板が得られた。又摩耗値は、このような処理を行わない樹脂板が57%であるのに対し、11%であつた。

本実施例に於て剥離の処理を行つたガラス板を片側のみ使用したセルを組立て、あとは同様な操作を行つて片側表面のみに耐摩耗性表面層を有する樹脂板を全く同様に製造することもできた。

実施例4

トリメチロールプロパントリアクリレートをステンレス板の片面に塗布し、その上を厚さ0.025mmのポリエステルフィルムで被覆し、上からローラーによりポリエステルフィルムとステンレス板との間に気泡が残らないようにしながら展延しコーティング層の厚みが約0.02mmになるようにした。次いで300KVの電子線加速器により照射率5.6Mrad/sec全吸収線量16Mradにて照射

りに処理した2枚のガラス板を樹脂皮膜が内側になるように対向させ以下実施例1と同様の操作を行い、摩耗値が11%の表面に凹凸がなく、光学歪のない変成な樹脂板を得た。

実施例5

ベンタエリスリトールテトラアクリレート25部、1,4-ブタンジオールジアクリレート75部、ベンゾインブチルエーテル2部とから成る混合物を皮膜物質として使用する他は実施例1と全く同様な操作を行い摩耗値が12%の表面に凹凸がなく光学歪のない変成な樹脂板を得た。

実施例7-9

実施例3の条件で次の皮膜組成について行つた。成厚は0.02~0.04の範囲で行つた。

実施例7	トリメチロールプロパン	60部
	トリアクリレート	
	テトラエチレングリコールジメタクリレート	
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	
	ベンゾインイソプロピルエーテル	
		1.5部

特開昭50-110459(8)し、硬化させた。次いでポリエステルフィルムを剥離した後このように処理した2枚のステンレス板を皮膜が内側になるように対向させ、以下実施例2と同様の操作を行い摩耗値が10%の樹脂板を得た。

実施例8

トリメチロールエタントリアクリレート80部と1,6-ヘキサジオールジアクリレート80部との混合物にAIBN0.1%及びチヌピンP(スイス、チバガイギー社製紫外線吸収剤)0.5部を混合したものをガラス板の片面に展延させてその上を厚さ0.025mmのポリエステルフィルムで被覆し、上からローラーによりポリエステルフィルムとガラスとの間に気泡が残らぬようにしつつ展延しコーティング層の厚みが約0.01mmになるようにした。そのようにしたものを長さ150mmのところに配列した遠赤外線ヒーターによつて約5分間照射し、最高120℃になるまで加熱重合せしめた後、ポリエステルフィルムを剥離し、樹脂皮膜のみをガラス板面に付着させた。このよ

実施例8	トリメチロールプロパン	80部
	トリアクリレート	
	ビス(エチレングリコール)フタレート・ジメタクリレート	
	ベンゾインエチルエーテル	
	ベンゾイン	
		1部

実施例9	トリメチロールエタン	40部
	トリアクリレート	
	トリメチロールプロパン	
	トリメタクリレート	
	1,6-ヘキサジオールジアクリレート	
	ベンゾインブチルエーテル	1部

実施例3と同様に良好な成形物が得られ、それらの摩耗値は13%(実施例7)、12%(実施例8)、11%(実施例9)であつた。

一万、本実施例7~9の皮膜組成物の中で、重合開始剤ベンゾインエーテルの代りにカネロール400(ポリクロル系光増感剤、塩素含有量48%)を1~70部の範囲で添加して行つたところ、皮膜は粘着性ゲル状ないしロウ状極度しか硬化せず、これを用いて基材樹脂を重合したもの、全

く耐摩耗性が向上せず、(即ち表面はほとんどすべて基材樹脂から成っている)光学的性質も非常に悪れていた。

実施例 10

次の条件で行った他は実施例 2 の方法に従って行い、摩耗値 1.2 % の樹脂板を得た。

皮膜組成

トリメチロールエタントリアクリレート	90 部
メチルメタクリレート	10 部
ベンゾインブチルエーテル	5 部
膜厚 0.02 mm	

実施例 11

次の条件で行った他は実施例 1 の方法に従って行い摩耗値 1.2 % の樹脂板を得た。

皮膜組成

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	60 部
1, 6-ヘキサジオールジアクリレート	20 部
メチルメタクリレート	20 部
ベンゾインイソプロピルエーテル	3 部

表 - 1

実施例 1	5000P(VG), 10,000P(G)
" 2	5000P(VG), 10,000P(G)
" 3	10,000P(VG), 15,000P(G)
" 4	10,000P(VG), 15,000P(G)
" 5	1000P(VG), 3000P(G)
" 6	1500P(VG), 1000P(VG ~ G)
" 7	1000P(VG), 3000P(VG ~ G)
" 8	3000P(VG), 5000P(G)
" 9	3000P(VG), 5000P(G)
" 10	3000 (VG), 5000 (G)
" 11	3000 (VG), 5000 (VG-G)
参考例 1	10P(Vp)
2	10P(VG) 100P(G) 1000P(P)
3	10P(VG) 100P(G) 1000P(P)

収値例はスチールロール擦過試験の荷重の大きさを表わし、()内はテスト後の傷の発生程度が次の状態であったことを示す。

特開 昭50-110459 (9)

カバーフィルムとしてポリエステル(12μ厚)を使用、膜厚 0.02 mm

以上の実施例で得られた本発明の耐摩耗性樹脂板の評価を行つたところ、皮膜と基材との接着性は、クロスカットセロハンテープ試験で全く剥離する部分がなく、すべて良好であつた。又スチールロール擦過試験では、表-1に記載した如く基材樹脂並びにジメタクリレート等の皮膜を有するものに比較して格段に優れていた。

又、耐衝撃性及び耐熱性の評価結果を表-2に示したがこれによると化合物(A)単独からなるものが若干性質の劣ることが判明した。

以下余白

VG:キズが発生が認められない。

G : 微かに発生している。

P : かなり発生し、目立つ。

VP:非常に発生し、透明性、光沢は全く失われている。

参考例の説明

参考例 1 … 表面に本発明の皮膜を有しないポリメチルメタクリレート注型板

参考例 2 …… U.S.P 3,518,341の実施例-1

に記載されているテトラエチレングリコールジメタクリレートを重合体皮膜形成材料とした場合の試料、

参考例 3 …… 参考例 2 と同様に

テトラエチレングリコールジアクリレートを用いた場合の試料。

表 - 2

板厚 mm	耐衝撃性 (注1) $K_2 \cdot m / cm^2$	耐熱性 (注2) 加速試験 1100時間後
実施例-1	2.0 ~ 3.0	わずかにクレーズ発生
2	"	クレーズ発生
3	"	わずかにクレーズ発生
4	"	わずかにクレーズ発生
5	3.0 ~ 3.5	変化なし
6	"	"
7	"	"
8	3.0	"
9	"	わずかにクレーズ発生
10	2.5 ~ 3.0	変化なし
11	3.0 ~ 3.5	変化なし
ポリメタル メタクリレ ート樹脂板	3.0 ~ 3.5	変化なし

注1 耐衝撃性: ダイニンシュット衝撃試験

(JIS ' 1330 に準拠)

注2 耐熱性: カarbonアーク波加速試験後
島津ウェザーテスト CW-DV 2型

実施例12~15

実施例3の条件の中、基材樹脂原料の種類のみ
を変えて風合成型した場合の結果を表-3に示す。
いずれの場合も表面に凹凸がなく光学的な異
常な樹脂板が得られ屈折率は1.0~1.1%で且つ
耐熱性も良好であつた。

以下余白

条件	7	8	9	10
実施例4 基材樹脂原料	MMA 70 MA 30 C-12-B メタクリレート	MMA 70 MA 30 C-12-B	MMA 70 MA 30 C-12-B	MA 70 MA 30 C-12-B
基材樹脂原料	AIEN 0.5部	AIEN 0.1部	AIEN 0.05部	AIEN 0.1部
基材樹脂原料	60℃×20時間 + 120℃×2時間	60℃×1時間 + 100℃×2時間	60℃×1時間 + 120℃×2時間	60℃×1時間 + 110℃×2時間
基材樹脂原料	51%	60%	60%	72%
未処理板 (基材樹脂 単独)の 屈折率				

* 1: ポリメタルメタクリレート
* 2: モンサント社製過酸化化剤

6. 添附書類の目録

- (1) 願 書 副 本 1 通
(2) 明 細 書 1 通
(3) 図 面 1 通
(4) 委 任 状 1 通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住所 広島県大竹市黒川3丁目2番地
氏名 吉原 隆 祐
住所 広島県大竹市油見3丁目698の1番地
氏名 志 岐 幹 郎
住所 広島県大竹市油見2丁目7の6番地
氏名 池 田 恒 夫

(2) 特許出願人

な し

(3) 代 理 人

住所 東京都港区芝罘平町13番地静光虎ノ門ビル
電話 504-0721
氏名 井理士 (7210) 西 館 和 之
住所 同 所
氏名 井理士 (7079) 内 田 孝 男
住所 同 所
氏名 井理士 (7107) 山 口 昭 之